

## ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (ГДЕ $\text{R} = \text{Ho}, \text{Y}$ )

*Седнев А.Л., Цветков Д.С., Зуев А.Ю.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Сложные оксиды  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  (где  $\text{R} = \text{Y}, \text{Ho}$ ) притягивают внимание исследователей благодаря тому, что они имеют наименьший коэффициент термического расширения среди всего ряда двойных перовскитов  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  (где  $\text{R} = \text{Pz}$  или  $\text{Y}$ ) и обладают электропроводностью, достаточной для их успешного применения в качестве катодов для твердооксидных топливных элементов. Однако такие фундаментальные свойства как кислородная нестехиометрия, термодинамическая стабильность и дефектная структура данных соединений изучены недостаточно подробно. Более того, было бы интересно сравнить упомянутые двойные перовскиты и выявить, приводит ли близость радиусов  $\text{Y}$  и  $\text{Ho}$  в данных соединениях к одинаковой математической модели описывающей дефектную структуру данных соединений.

Порошкообразные образцы  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и  $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  были приготовлены глицерин-нитратным методом. Фазовый состав полученных веществ был установлен рентгенографически.

Методами кулонометрического титрования и термогравиметрии была установлена зависимость содержания кислорода от температуры ( $T$ ) и парциального давления кислорода ( $\text{P}_{\text{O}_2}$ ) изученных образцов. Показано, что в исследуемом диапазоне температур  $20 < T, ^\circ\text{C} < 1000$  для  $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  изменение относительного содержания кислорода одинаково и составляет  $\Delta\delta \sim 0.3$ .

Зависимость электропроводности и коэффициента Зеебека  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и  $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  от  $T$  и  $\text{P}_{\text{O}_2}$  были измерены четырехконтактным методом. Зафиксированное значительное падение проводимости при некотором значении  $\text{P}_{\text{O}_2}$  было связано с разложением изучаемых двойных перовскитов при данной  $T$ . Было показано, что  $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  является более устойчивым к восстановлению, чем  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ . Как коэффициент Зеебека, так и электропроводность изучаемых соединений слабо зависят от  $\text{P}_{\text{O}_2}$  в интервале их термодинамической стабильности, что можно объяснить слабой зависимостью содержания кислорода  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  и  $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  от  $\text{P}_{\text{O}_2}$  в данном интервале температур.

Стоит отметить, что знак коэффициента Зеебека данных соединений диаметрально противоположен: отрицательное и близкое к нулю для  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $\sim -5 \mu\text{V/K}$ ) и положительное для  $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $\sim 20 \mu\text{V/K}$ ). Положительное значение коэффициента термо-ЭДС и уменьшение элек-

тропроводности  $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  при уменьшении  $\text{Po}_2$  связано с тем, что доминирующим носителем заряда являются «дырки» локализованные на ионах Co, тогда как отрицательное значение коэффициента Зеебека для  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  может быть объяснено тем, что доминирующим носителем заряда в иттрий-содержащем двойном перовските являются электроны, локализованные на ионах Co. Полученные экспериментальные данные были проанализированы и для данных двойных перовскитов были предложены две модели дефектной структуры.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ОБРАЩЕННОСТИ ШПИНЕЛИ ИЗ НЕЙТРОНОГРАММ

*Сёмкин М.А.<sup>(1,2)</sup>, Теплых А.Е.<sup>(2)</sup>, Носов А.П.<sup>(1,2)</sup>, Пирогов А.Н.<sup>(1,2)</sup>*

<sup>(1)</sup> Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

<sup>(2)</sup> Институт физики металлов УрО РАН  
620990, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д. 18

Рассмотрим проблему уточнения кристаллической структуры и нахождения распределения  $3d$ -ионов шпинели  $(\text{Fe}_1)_{8a}(\text{Ni}_1\text{Fe}_1)_{16d}\text{O}_4$  и  $(\text{Co}_\delta\text{Fe}_{1-\delta})_{8a}(\text{Co}_{1-\delta}\text{Fe}_{1+\delta})_{16d}\text{O}_4$  по тетра- и окта- позициям из дифракции нейтронов. Так как амплитуды когерентного рассеяния нейтронов ядрами железа  $b_{\text{Fe}} = 0.945 \cdot 10^{-12}$  см и никеля  $b_{\text{Ni}} = 1.03 \cdot 10^{-12}$  см близки по величине, то определить распределение Ni- и Fe-ионов по кристаллографическим позициям весьма трудно. Поэтому, мы провели расчет нейтронограммы  $(\text{Fe}_1)_{8a}(\text{Ni}_1\text{Fe}_1)_{16d}\text{O}_4$  предполагая, что Ni-ионы занимают половину узлов  $16d$  с координатами (0.125; 0.125; 0.125), а Fe-ионы находятся в позиции  $8a$  с координатами (0.5; 0.5; 0.5) и заполняют вторую половину узлов  $16d$  (полностью обращенная шпинель), пространственная группа  $Fd-3m$ .

Величина амплитуды рассеяния нейтронов ионами кобальта примерно в четыре раза меньше  $b_{\text{Co}} = 0.249 \cdot 10^{-12}$  см, чем ионами железа. Благодаря этому, нам удалось обнаружить изменение интенсивности рефлекса (400) (угол  $2\theta \approx 51.1^\circ$ ) на нейтронограммах  $(\text{Co}_\delta\text{Fe}_{1-\delta})_{8a}(\text{Co}_{1-\delta}\text{Fe}_{1+\delta})_{16d}\text{O}_4$  при изменении степени обращенности ( $\delta$ ). Отметим, что профиль и интенсивность остальных рефлексов сохраняется. При расчете мы принимали во внимание как величину фактора сходимости ( $\chi^2$ ), так и визуальное различие между экспериментальным и рассчитанным рефлексами (400).

На рис. 1 показаны экспериментальный и расчетный профили рефлекса (400) для шпинели  $(\text{Co}_\delta\text{Fe}_{1-\delta})(\text{Co}_{1-\delta}\text{Fe}_{1+\delta})\text{O}_4$ , а на рис. 2 приведена